

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2003年 6月17日

出 願 番 号

Application Number:

特願2003-172268

[ST.10/C]:

[JP 2003-172268]

出 願 人

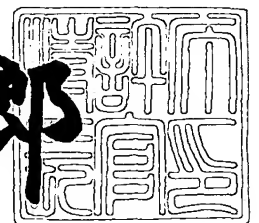
Applicant(s):

ウシオ電機株式会社

2003年 7月 2日

特 許 庁 長
Commissioner
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3052401

【書類名】 特許願

【整理番号】 030094

【提出日】 平成15年 6月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01K 1/38

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神崎郡福崎町西治 8 6 0 番地 2 2 ウシオライティング株式会社内

【氏名】 甲斐 鎌三

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神崎郡福崎町西治 8 6 0 番地 2 2 ウシオライティング株式会社内

【氏名】 中村 薫

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神崎郡福崎町西治 8 6 0 番地 2 2 ウシオライティング株式会社内

【氏名】 森川 和紀

【特許出願人】

【識別番号】 000102212

【氏名又は名称】 ウシオ電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100106862

【弁理士】

【氏名又は名称】 五十畑 勉男

【電話番号】 03-3242-1814

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-242007

【出願日】 平成14年 8月22日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 163877

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0201375

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 箔シールランプ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガラス製の封体の端部にシール部を有し、このシール部に埋設されたモリブデン製の金属箔と、一端がこの金属箔に接続され、他端が封体の外部に伸びるモリブデン製の外部リードとを備えてなる箔シールランプにおいて

前記シール部に埋設される金属箔と外部リードの両方の表面に結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜が形成されていることを特徴とする箔シールランプ。

【請求項 2】 前記外部リードは、前記シール部に埋設された部分の表面が粗面になっていることを特徴とする請求項 1 に記載の箔シールランプ。

【請求項 3】 前記保護膜は、前記外部リードの前記シール部より突出した部分にも形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の箔シールランプ。

【請求項 4】 前記外部リードは、少なくともシール部より突出した部分の表面が粗面になっていることを特徴とする請求項 3 に記載の箔シールランプ。

【請求項 5】 前記保護膜の主物質の結晶構造が、鉄マンガン重石型構造、または、シーライト型構造であることを特徴とする請求項 1 に記載の箔シールランプ。

【請求項 6】 前記保護膜を構成する結晶性モリブデン酸塩の構成元素は、酸素とモリブデンの他に、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マンガン、コバルト、ニッケル、チタン、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ディスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムの内のひとつまたは複数の元素から選ばれてなることを特徴とする請求項 1 に記載の箔シールランプ。

【請求項 7】 前記保護膜は、結晶性モリブデン酸塩の X 線回折強度比が、他の生成化合物の X 線回折強度比に対して 5 0 % 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の箔シールランプ。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明は、シール部にモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードが埋設された箔シールランプに関するものである。

【 0 0 0 2 】

【 従来 の 技 術 】

従来から知られている箔シールランプについて説明する。図 1 は、両端にシール部を有する白熱ランプ型の箔シールランプであり、図 2 は、図 1 に示す箔シールランプのシール部の拡大図である。

【 0 0 0 3 】

白熱ランプ 1 0 は、ガラス製の封体 1 の両端に形成されたシール部 3 にはモリブデン製の金属箔 2 が埋設され、この金属箔 2 の一端に溶接により接続されたモリブデン製の外部リード 4 がシール部 3 の外端面 3 A から外方に突出するように設けられている。一方、封体 1 の内部にはフィラメント 5 が配設されてその両端が内部リード 6 を介して、両端にある金属箔 2 に溶接されている。

【 0 0 0 4 】

そして、このような白熱ランプ 1 0 のシール部 3 においては、図 2 に拡大して示すように、外部リード 4 の周囲には、シール部 3 の外端面 3 A から金属箔 2 に至る微小な空隙 G が存在する。

【 0 0 0 5 】

この空隙 G ができる理由を説明すると、ピンチシールによってシール部を形成するとき、金属箔は十分に薄いためガラスに大きな引張り応力が発生せず金属箔とガラスは密着するが、比較的大きい形状の外部リードに対しては、ガラスの粘度が高いため外部リードの形状に沿ってガラスが十分に流れないことと、外部リードとガラスの熱膨張率差が大きいことによって、外部リードとガラスは完全に密着せず空隙 G ができるものである。従って実際上空隙 G を完全になくすことは不可能である。

【 0 0 0 6 】

このような箔シールランプでは、点灯中、シール部の温度が上がり、金属箔や

外部リードが350℃以上の温度になると、空隙G内に入り込んでいる空気によって金属箔と外部リードは急速に酸化が進行し、その表面に MoO_3 が形成され、シール部内に埋設されている金属箔と外部リードの体積が膨張することになりシール部にクラックが入り、最終的にはランプが破壊することがあった。

【0007】

なお、上記はピンチシール構造のランプについて説明したが、真空シュリンクシール構造の放電ランプでも、同じようにシール部に埋設されたモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードとガラスとの間で空隙ができ、上述した問題が発生していた。

【0008】

このようなシール部内でのモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードの酸化を抑制するため、さまざまな技術が開発されてきた。

古くは、米国特許3420944号にはモリブデン製の金属箔のシール端部側半分を薄いクロムで被覆することが開示されている。酸化の問題はある程度解消されたが、ガラスとの密着強度の低下という問題があった。

【0009】

米国特許3793615号では新たな試みがなされ、クロムメッキ層が、くさび形またはテーパ状をなしていて、外部リードの溶接点に近い外端ではクロム層は比較的厚く、気密シール部をなす金属箔においては薄くなっているためガラスとの密着性も改善された。このような構造により、モリブデン製の金属箔の酸化をかなり抑制するものであった。

【0010】

米国特許5021711号にはイオンインプランテーションによる方法で、CrのほかAl、Cr-Al、SiC、 Si_3N_4 を金属箔にコートする方法や、ドイツ特許3006846号にはスパッタリング、CVD、イオン注入などによる方法でCrのほかTa、Nb、La、Sc、Hfなどを金属箔にコートする方法が開示されている。これらの方法は、シール前に、コーティングを予め行う方法であるので製造コストがかかるという問題があった。

【0011】

このように、金属箔や外部リードにクロムをコーティングする方法では、金属箔や外部リードにクロムをコーティングした後にシールをするものであり、製造工程が複雑になり、製造費が高くなるという問題があった。

さらには、最近、環境問題が深刻になるとともに、環境負荷の高い物質は規制を受ける傾向にあり、クロムも例外ではなくなっている。

金属クロムはそれ自身、6価クロムに変化する可能性は低いが、メッキ工程の電解槽から発生する6価クロムを含むミストは肺がんを起こすとされている。すなわち、製造工程の環境影響も問題になる。さらに、米国特許3420944号にあるような、亜クロム酸や塩化クロムを分解させるクロメート被膜は6価クロムの生成のためそれ自身環境への影響が問題となる。

【0012】

特開平9-12335号には55～85% Sb_2O_3 、5～30% B_2O_3 のほか1～18% Tl_2O_3 を含む溶融封着ガラスでシール部にできた空隙を塞ぐ方法が開示されている。しかし、 Tl_2O_3 を使用するため環境への影響が問題になる。

【0013】

シール後に水溶液の形で空隙から封着物質を添加する方法として、米国特許491853号ではアルカリ金属酸塩を空隙内に添加する方法が開示されている。

【0014】

特公平6-54657号においても、シール後に鉛または酸化鉛を主成分とする封着物質を空隙内に生成させる方法が開示されている。

しかし、酸化鉛を使用するため環境への影響が問題になってきた。

【0015】

これらの方法はシール後に封着物質を形成する方法であるので、米国特許3420944号、米国特許3793615号、米国特許5021711号、およびドイツ特許3006846号に比べて比較的製造コストが安いという利点がある。

【0016】

このような試みがなされたとは言え、シール部の温度が約400℃を越える環

境下では、シール部の空隙中に暴露されるモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードの酸化を確実に防止することはできなかった。また、酸化防止のためには環境に悪影響をおよぼす物質を使用せざるを得ない弱点もあった。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上のような事情に鑑みてなされたもので、第1の目的は、シール部の温度が高温になっても、シール部に埋設されるモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードの酸化を確実に防止でき、長い使用寿命が得られる箔シールランプを提供することにある。第2の目的は、環境への影響が極めて低い物質を用いてシール部に埋設されるモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードの酸化を確実に防止できる箔シールランプを提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】

請求項1に記載の箔シールランプは、ガラス製の封体の端部にシール部を有し、このシール部に埋設されたモリブデン製の金属箔と、一端がこの金属箔に接続され、他端が封体の外部に伸びるモリブデン製の外部リードとを備えてなる箔シールランプにおいて、前記シール部に埋設される金属箔と外部リードの両方の表面に結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜が形成されていることを特徴とする。

【0019】

請求項2に記載の箔シールランプは、請求項1に記載の箔シールランプであって、特に、前記外部リードは、前記シール部に埋設された部分の表面が粗面になっていることを特徴とする。

【0020】

請求項3に記載の箔シールランプは、請求項1に記載の箔シールランプであって、特に、前記保護膜は、前記外部リードの前記シール部より突出した部分にも形成されていることを特徴とする。

【0021】

請求項4に記載の箔シールランプは、請求項3に記載の箔シールランプであって、特に、前記外部リードは、少なくともシール部より突出した部分の表面が粗

面になっていることを特徴とする。

【0022】

請求項5に記載の箔シールランプは、請求項1に記載の箔シールランプであって、特に、前記保護膜の主物質の結晶構造が、鉄マンガン重石型構造、または、シーライト型構造であることを特徴とする。

ここでいう鉄マンガン重石型構造 (Wolframite structure) とは、結晶構造が斜方晶で空間群 $C2/m$ をもつ構造のことである。

ここでいうシーライト型構造 (Scheelite structure) とは、結晶構造が正方晶で空間群 $I41/a$ をもつ構造のことである。

【0023】

請求項6に記載の箔シールランプは、請求項1に記載の箔シールランプであって、特に、前記保護膜を構成する結晶性モリブデン酸塩の構成元素は、酸素とモリブデンの他に、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マンガン、コバルト、ニッケル、チタン、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ディスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムの内のひとつまたは複数の元素から選ばれてなることを特徴とする。

【0024】

請求項7に記載の箔シールランプは、請求項1に記載の箔シールランプであって、特に、前記保護膜は、結晶性モリブデン酸塩のX線回折強度比が、他の生成化合物のX線回折強度比に対して50%以上であることを特徴とする。

【0025】

【作用】

本発明は、シール部のガラスとモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードとの間に形成される空隙に保護膜となる保護膜構成用封着剤を充填し、この保護膜構成用封着剤と金属箔及び外部リードを構成するモリブデンとを反応させることによって、金属箔及び外部リードを構成するモリブデンの表面に結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜を形成するものである。

【 0 0 2 6 】

ここでいう保護膜構成用封着剤とは、代表的には硝酸塩の請求項 6 に記載のような元素の陽イオンを含む水溶液状の封着剤のことである。この硝酸塩の陽イオンを含む水溶液状の封着剤または乾燥後の硝酸塩を金属箔及び外部リードを構成するモリブデンの表面の一部と反応させ、モリブデンと強固に密着した保護膜である結晶性モリブデン酸塩の被膜を形成すれば、シール部が約 6 0 0 ℃ と高温となる酸化環境に、金属箔及び外部リードを構成するモリブデンが暴露されてもモリブデンの耐酸化性が向上する。さらに、保護膜である結晶性モリブデン酸塩の熱膨張係数を金属箔及び外部リードを構成するモリブデンの熱膨張係数に近くし、酸素透過率の低い結晶性モリブデン酸塩を選ぶと、金属箔及び外部リードを構成するモリブデンは一層良好な耐酸化性を有するものである。

【 0 0 2 7 】

この結果、シール部の温度が約 6 0 0 ℃ と高温になっても、モリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードが酸化せず、良好な気密封止が得られるので、かかる高温かつ酸化環境下で動作しても、シール部が破損せず寿命の長い箔シールランプとなる。

【 0 0 2 8 】

さらに、外部リードは、シール部に埋設された部分の表面が粗面になっているので、外部リード表面に保護膜構成用封着剤がよくぬれ、出来る限り保護膜構成用封着剤が大量に担持されることにより、結晶性モリブデン酸塩の保護膜が厚くなり、耐熱・耐酸化効果がさらに高くなる。

【 0 0 2 9 】

また、結晶性モリブデン酸塩の保護膜は、外部リードのシール部より突出した部分にも形成されている。点灯時、外部リードは、5 0 0 ℃ 以上と高温となり外気に曝されている状態であるので、シール部より突出した外部リードは酸化し蒸発してしまい、最終的には外部リードがやせ細り、抵抗値が大きくなりジュール熱によってさらに高温状態になる。このように外部リードが高温状態になるとシール部内に埋設されている外部リードや金属箔に熱が伝わり酸化されやすい状態になるが、外部リードのシール部より突出した部分にも保護膜を形成することに

より、外部リードのシール部より突出した部分が酸化されず、やせ細りが起こらないので、シール部より突出した部分の外部リードの温度が上がらず、シール部に埋設されている外部リードや金属箔の温度も上がらず酸化することが防止され、確実にシール部の破損を防止でき、寿命の長い箔シールランプとなる。

【0030】

また、外部リードは、少なくともシール部より突出した部分の表面が粗面になっているので、そのシール部より突出した外部リード表面に保護膜構成用封着剤がよくぬれ、出来る限り保護膜構成用封着剤が大量に担持されることにより、結晶性モリブデン酸塩の保護膜が厚くなり、外部リードの耐熱・耐酸化効果がさらに高くなる。

【0031】

【発明の実施の形態】

＜モリブデン表面の保護膜の結晶構造＞

モリブデン酸塩は、通常、 A_2O 、 AO または A_2O_3 ($A=1$ 価、2価または3価金属)と MoO_3 の粉末圧縮に続く高温下の焼成によって生成させるが、発明者らは熱力学的考察から、 A イオンを含む水溶液またはそれを乾燥後の硝酸塩を高温下で直接モリブデン金属と反応させても、例えば A イオンが2価の場合、 $Mo \rightarrow MoO_2 \rightarrow MoO_3$ 、 $MoO_3 + A^{(+)} + 2NO_3^{(-)} \rightarrow AMoO_4 + 2NO_2 \uparrow$ となる反応が起きることを確認し、 Mo 金属を高温下で A イオンを含む水溶液またはそれを乾燥させた硝酸塩とを反応させると、比較的低温処理でもイオン結晶性の結晶性モリブデン酸塩が形成されることを見出した。

【0032】

すなわち、この原理を展開するとこの方法によって箔シールランプのシール部に埋設されたモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードの表面に $AMoO_4$ よりなる結晶性モリブデン酸塩を保護膜として被覆できるのではないかと考えた。実際、 Mo 箔に直接 $Ni(NO_3)_2$ を塗布し乾燥後、 $550^\circ C$ で3分熱処理すると、 Mo 箔の表面に鉄マンガン重石構造の $\alpha-NiMoO_4$ の結晶構造をもつ結晶性モリブデン酸塩を確認した。つまり、 Mo 箔上に結晶性モリブデン酸塩が、 Ni を含む水溶液から乾燥後に熱処理するという簡単な低温合成から生

成できた。

【0033】

実際に箔シールランプにこの方法を適用して、シール部内のモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードによってできるガラスとの間の空隙内の金属箔と外部リードに作用させて、あるいは、シール部から突出する外部リードに作用させ、電気炉内で寿命試験を行うと、未処理のランプに比べ、シール部のクラックが生ずる寿命時間よりも格段に長い寿命時間を得ることができた。

【0034】

さらに、結晶性モリブデン酸塩は金属箔や外部リードを構成するモリブデンと同じくらいの熱膨張係数を持つ結晶性モリブデン酸塩が望ましい。何故なら、ランプは使用条件によっては割と短い時間に点滅をくり返す使い方をするものがある。従って、結晶性モリブデン酸塩の熱処理温度に近い点灯温度では、結晶性モリブデン酸塩には金属箔や外部リードを構成するモリブデンに対して応力がかからないが、消灯すると、結晶性モリブデン酸塩の熱膨張係数が金属箔や外部リードを構成するモリブデンの熱膨張係数である 5.2×10^{-6} (250°C) より大きければ、金属箔や外部リードに対して引っ張り応力がかかるし、 5.2×10^{-6} (250°C) より小さければ圧縮応力がかかる。点灯する時は、逆センスの応力がかかるので、短い時間に点滅をくり返すランプでは、保護膜である結晶性モリブデン酸塩がクラックし、金属箔や外部リードを構成するモリブデンの酸化が進み、ひいてはシール部のガラスに応力が発生し、シール部のガラス破壊につながる頻度が高くなる。結局、保護膜である結晶性モリブデン酸塩の熱膨張係数はできるだけ 5.2×10^{-6} (250°C) に近いものがよい。

【0035】

このような考えから、結晶性モリブデン酸塩を探索し候補を探した結果、鉄マンガン重石型構造とシーライト型構造を成すモリブデン酸塩で、熱膨張係数が金属箔や外部リードを構成するMoの熱膨張係数に近い値を持つ物質群を得た。ここでAは2価イオンと限らず、Aを1価と3価を1:1にするような複塩であってもよいし、Moの代わりに4価のTiと6価のMoで1:1に置き換え、かつAを3価の希土類金属とする複塩であってもよい。

【0036】

そうして、発明者らは実際にそれらの結晶性モリブデン酸塩の熱膨張率を測定するため、焼結法によってこれらの結晶性モリブデン酸塩結晶の大きな結晶を得た。それらを細長い直方体に成形し熱膨張係数の測定に供し測定した結果、250℃で比較すると CoMoO_4 、 MnMoO_4 、 NiMoO_4 は、それぞれ熱膨張係数が、 4.8×10^{-6} 、 4.3×10^{-6} 、及び、 6.0×10^{-6} となった。これらは、同じく250℃でのMoの熱膨張係数が 5.2×10^{-6} であるので、いずれの結晶性モリブデン酸塩とも金属箔や外部リードを構成するモリブデンの熱膨張係数に極めて近い値になり、有望な物質であるという考えを持った。

【0037】

さらに、結晶性モリブデン酸塩の反応生成速度と結晶変態および酸素透過率を種々検討すると、さらに良好な物質を見出した。

【0038】

結晶性モリブデン酸塩にはシール部の使用温度以下で結晶変態が存在しないことが必要である。何故なら、結晶変態が存在する場合にはその変態点の上下で体積が大きく変化し、結晶性モリブデン酸塩には大きな応力が掛かることによって、シール部のガラス破壊につながるからである。このようなことを考え、実験的および理論的にモリブデン酸塩を調べた。

詳細に説明すると、25℃で溶解度61.1の $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を純水に溶解し水溶液を作り、それにモリブデン箔を浸漬し引き上げた後、乾燥炉で乾燥させると塗膜が出来る。それを空气中450℃で5分間熱処理する。そのような試料を薄膜X線回折によってX線分析を行い、処理表面上にどんな化合物が存在するかを調べた。

【0039】

<反応生成物>

図3に示すものはモリブデン箔に上記の処理を行なった試料のX線回折パターンであり、鉄マンガン重石型構造(Wolframite structure 斜方晶 空間群C2/m)をもつ MnMoO_4 が主生成物であることが分かつ

た。他の少量の化合物もASTM (American Society for Testing Materials) カードで同定すると、 MoO_3 と Mn_2O_3 に合致した。それぞれの化合物の最も強いピーク強度の比をとると、 $\text{MnMoO}_4 : \text{Mn}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3 = 80 : 10 : 10$ であった。 MoO_3 は反応生成物と金属箔のMoが空気中の酸素と熱処理中酸化したものなので、耐酸化性の被膜の観点からは好ましいものではない。450℃、5分間熱処理したものと550℃、5分間熱処理したものを比べると、金属箔のMoピークに対する MoO_3 のピークの比において、後者は前者に比べて約15倍大きくなり、モリブデン金属箔の酸化作用が MnMoO_4 の生成より進むことも分かった。また、 Mn_2O_3 も酸素を透過することが予想されたので、主生成物の MnMoO_4 が耐酸化性にとって好ましい被膜ではないかと予想した。こうした結果を元にさらに研究を進め、 MnMoO_4 の生成率は熱処理条件によって異なることを突き止め、結晶性モリブデン酸塩が最も高い生成率を示す熱処理条件を確定した。

【0040】

空气中電気炉の中で寿命テストを行った結果、 MnMoO_4 の生成率の大きい条件で熱処理した条件でランプに適応したシール部は、ニュートンリングによる虹が出るまでの時間が最も長寿命であることが分かった。また、 MnMoO_4 の生成率がX線強度において50%より小さい条件で作成したランプシール部では寿命延長が期待できないことが分かった。従って、 MnMoO_4 が耐酸化性を保持している化合物であることが証明された。

【0041】

25℃の溶解度が50.7と42.1をそれぞれ持つ、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/6\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/6\text{H}_2\text{O}$ を溶解した水溶液を使用して、モリブデン箔表面に結晶性モリブデン酸塩を生成すると、同じく鉄マンガン重石型構造 (Wolframite structure 斜方晶 空間群C2/m) の、それぞれ CoMoO_4 と MgMoO_4 が主物質として生成していることを確認した。また、溶解度44.1を持つ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を含有する水溶液では、シーライト型構造 (Scheelite structure 正方晶 空間群I41/a) の SrMoO_4 が生成していた。図4に示すものは、 MgMoO_4 の場合のX

線回折パターンの説明図である。

【0042】

このように、ほとんどの硝酸塩は高い溶解度を持ち、その水溶液からモリブデン表面に強固な密着性もつ結晶性モリブデン酸塩被膜を簡単に生成させることが出来る。

更に、ランプに適用してから、シール部を破壊してモリブデン製の金属箔およびモリブデン製の外部リードを取り出し、回転対陰極型超強力X線源を用いてX線分析を行った分析でも、1mm以下の小さな試料であっても、前述のモリブデン酸塩が最大ピーク強度比で70%以上生成していることを容易に確認できた。

【0043】

なお、ASTMカードには、例えば $MgMoO_4$ 系では $MgMoO_4/nH_2O$ ($n=0.55\sim12$)のように $MgMoO_4$ 構造が水和している構造も報告されているが、封着剤を熱処理してモリブデンと反応させる方法では、水和した構造は検出されない。Co、Mn、Ni系結晶性モリブデン酸塩でも水和した構造はいずれにおいても検出されないので、湿度に影響されない安定した結晶構造が得られることが特徴である。

【0044】

<熱膨張係数ほか格子定数、結晶変態>

モリブデン表面に強固な密着性を持つ、結晶性モリブデン酸塩を容易に生成させることはできるが、さらに結晶性モリブデン酸塩はシール部の金属箔と外部リードを構成するモリブデンと同じくらいの熱膨張係数を持つことが望ましいことは、前述した通りであり、熱膨張係数はできるだけ金属箔と外部リードを構成するモリブデンの熱膨張係数である 5.2×10^{-6} に近いものがよい。

【0045】

更に、また結晶性モリブデン酸塩にはシール部の使用温度以下で結晶変態が存在しないことが必要である。何故なら、結晶変態が存在する場合にはその変態点の上下で体積が大きく変化し、結晶性モリブデン酸塩には大きな応力が掛かることによって、シール部のガラス破壊につながるからである。このようなことを考え、実験的および理論的にモリブデン酸塩を調べた。

【0046】

シーライト型 $AMoO_4$ において、 $A = Sr, Ca, Ba$ では熱膨張係数は 10×10^{-6} を越えるものが多い。これに対して、鉄マンガン重石型構造 (Wolframite structure 斜方晶 空間群 $C2/m$) を持つ $AMoO_4$ において、 $A = Mg, Mn, Co, Ni$ は $4 \sim 6.2 \times 10^{-6}$ を持つことを、文献と実際に酸化物原料を使用し焼結法によって得たバーの熱膨張率測定を実行することにより確かめた。すなわち、金属箔や外部リードを構成するモリブデンの熱膨張率に实际的に近い結晶性モリブデン酸塩を得ることが出来た。

【0047】

これら熱膨張係数の値は、同じ $AMoO_4$ を持つシーライト型構造の $A = Sr, Ca, Ba$ のモリブデン酸塩よりも小さいことが指摘される。格子定数の大きさと熱膨張係数の大きさとの間には正の相関があることが予想される。

【0048】

しかるに、 $AMoO_4$ 、 $A = Co, Ni$ の結晶性モリブデン酸塩には結晶変態が存在することが熱分析から確認された。 $CoMoO_4$ には $400^\circ C$ に、 $NiMoO_4$ には $680^\circ C$ に存在する。この時、変態点の上下で体積変化が起きるので、 $CoMoO_4$ は本発明の保護膜には使えない。しかし、 $(Co_{0.4}Ni_{0.6})MoO_4$ のような擬二元系とし、変態温度を上昇させれば $550^\circ C$ の温度以下では使えることが指摘される。

これに対して、 $AMoO_4$ 、 $A = Mn, Mg$ であれば、熱膨張係数が金属箔と外部リードを構成するモリブデンに实际的に近いうえに、結晶変態がないので最適な結晶性モリブデン酸塩の保護膜になる。

【0049】

更に、 $A(Mo_{1-x}Ti_x)O_4$ において、 $A = Sc, Y, La, Ce, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ のうちのひとつから構成されるシーライト型結晶構造を持つ結晶性モリブデン酸塩は、格子定数が同じようにシーライト型構造の $A = Sr, Ca, Ba$ よりも小さいので、熱膨張係数は $AMoO_4$ 、 $A = Mg, Mn, Co, Ni$ と同程度に小さいことが予想される。

後述するように、 $MgMoO_4$ 系が特に優れた高温耐酸化性を示す理由は、熱膨張係数が金属箔や外部リードを構成するモリブデンに近いことと、結晶構造が温度や湿度などに影響されず安定した被膜が形成されることの他に、次に＜酸素透過率＞の項で示すように、 $MgMoO_4$ が酸素を透過しにくいことと、X線回折結果からも MoO_3 が生成する生成率が小さいことが理由として挙げられる。

【0050】

＜酸素透過率＞

金属箔や外部リードを構成するモリブデンの表面には強固に密着した、繰り返しの熱応力が掛かってはがれにくい結晶性モリブデン酸塩による保護膜である被膜ができるため、それがランプシール部の高温酸素環境下において耐酸化作用をさせ、シール部破壊からランプを守っている。

【0051】

しかし、この被膜の下には金属箔や外部リードを構成するモリブデンがあるので、被膜が酸素を透過する率が大きければ被膜の下にあるモリブデンは割合早く、酸化され MoO_2 や MoO_3 が形成され、被膜は割合早く破壊するに違いない。

従って、被膜の酸素透過率が低い結晶性モリブデン酸塩が好ましい。 Mn 、 Co 、 Ni は遷移金属であり、電子構造は結晶構造や原子配位によって代わりうるので、2価になったり3価になったりする。このような金属を相手元素に選ぶ結晶性モリブデン酸塩の酸素透過率は大きい傾向となる。すなわち、酸素が透過するとき、それらの陽イオンが周囲の陰イオンである酸素の多い少ないに従ってその価数を変えうるからである。逆にアルカリ土類金属および Zn 、 Cd と希土類金属はそれぞれ2価または3価以外はとり得ないから、陽イオン周囲の酸素イオンの多寡によって電子状態を変え得ないので陽イオンの周りの構造は自由になり得ない。従って、酸素の拡散速度が遅い。あるいは、周囲の酸素の多寡に従って柔軟に価数を変えられないほど、結晶性モリブデン酸塩の構造が安定している云える。

【0052】

図3に示すようなX線回折パターンにおいて、 $2\theta = 58.60^\circ$ 、 73.6

8° はいずれもMoのピークであるが、被膜の下のモリブデン箔からの回折線である。このピークの強さは上に密着している被膜である結晶性モリブデン酸塩の厚さに依存する他に、モリブデンの酸化の度合いに強く影響される。結晶性モリブデン酸塩の厚さが一定であっても、モリブデン酸化が進むとこのピーク強度が低下することが酸化の程度と相関がある良い目安になることが分かっている。実際、遷移金属のMn、Co、Ni系の結晶性モリブデン酸塩の場合は、被膜を形成した基板を高温下に置くとかなり早くMoの回折ピークが低下するのに対して、 $MgMoO_4$ 被膜の場合は高温下で格段に長い時間ピーク強度が低下しないことが分かった。

【 0 0 5 3 】

すなわち、Mn、Co、Ni系は多価金属であることがそれを含む結晶性モリブデン酸塩の酸素の拡散速度が高い原因であり、酸素透過率が高い原因と考えられる。その結果、高温下の耐酸化作用はアルカリ土類金属、Zn、Cdを含む結晶性モリブデン酸塩の保護膜である被膜や希土類金属を含む結晶性モリブデン酸塩の保護膜である被膜は優れていることが予想される。

【 0 0 5 4 】

後述するように、 $MgMoO_4$ 系が特に優れた高温耐酸化性を示す理由は、熱膨張係数が金属箔や外部リードを構成するモリブデンに近いことと、結晶構造が温度や湿度などに影響されず安定した被膜が形成されることの他に、上記のように $MgMoO_4$ が酸素を透過しにくいことと、X線回折結果からも MoO_3 が生成する生成率が小さいことが理由として挙げられる。

【 0 0 5 5 】

＜外部リードの研磨処理＞

次に、結晶性モリブデン酸塩となるモリブデン硝酸塩がモリブデン製外部リードにもよくぬれ、できるだけ多量に担持される条件を調べた。

金属表面に水溶液（本質的には水）がぬれるためには、金属表面を清浄にする必要がある。このような清浄表面を得るひとつの方法は酸溶液で表面を清浄にするか、水素気流中で熱処理することである。清浄表面の形成直後は、接触角が0で水によくぬれるが空気中に放置しておくとも接触角の値は増加してぬれなくなる

。有機物質の蒸気が存在していると疎水化が著しい。

【0056】

水によくぬれる表面を得る方法としては研磨方法がある。電解研磨するとモリブデン製外部リードの水に対する接触角は0になる。ランプの箔シールに使用するMo箔はすでに羽根状に成形するため電解研磨されている。しかし、通常外部リードは線引き加工された部品を酸処理後、水素炉処理をしてから、マウント加工に使用している。そのため、箔シールされた後は、水（封着剤）はシール部空隙中のMo箔にはよくぬれるが、外部リードにはぬれにくいということが起こった。そのため、ランプの耐熱・耐酸化寿命において、石英ガラスのクラックが早期に起こることが懸念された。

【0057】

多くのランプのシール部寿命テストより、石英ガラスの破壊の起点は大きく分けて2ヶ所であることが分かった。即ち、モリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードの溶接点近傍からクラックが発生する場合と、外部リードのシール部空隙部からまさに出ようとするシール部の外端面近傍からクラックが発生する場合である。前者の溶接点近傍は結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜により十分に耐熱・耐酸化性能を保持しているにもかかわらず、後者のシール部外端面のクラックが早期に発生する場合が問題であった。外部リードがシール部外端面から突出する部分は、結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜が薄いか存在しないために、早期に酸化が進行し外部リードに MoO_3 が積もり、それが体積膨張のためシール部のガラスに接触し引っ張り応力を発生させるためであることがわかった。外部リードにはもっと結晶性モリブデン酸塩の保護膜を厚くコーティングする必要があった。

【0058】

そこで、外部リードにも電解研磨を施した。条件は苛性ソーダ1N水溶液で、電流密度 $5 \sim 10 \text{ mA/mm}^2$ 、時間 $60 \sim 120 \text{ s}$ の間で行った。電解研磨の効果を計るため、ディッピングによって外部リードを封着剤（保護膜構成用封着剤とも呼ぶ）に浸漬したあと乾燥させ、分析天秤でどれだけ担持しているか重量を計った。その結果、研磨ありは $32 \times 10^{-6} \text{ g/mm}^2$ に対して研磨無しは

$5 \times 10^{-6} \text{ g/mm}^2$ であり、およそ 6 倍の担持量が得られた。このように、電解研磨はモリブデン製の外部リードの表面を水によくぬれるようにするばかりでなく、水溶液を大量に担持させることができる利点がある。それは表面に粗さが付与される結果、表面凹凸に水溶液が大量に引っかかり簡単に滑り落ちないからである。従って、それを乾燥すれば大量のコーティング物質が表面に担持されるというわけである。

【0059】

外部リードに封着剤が最も多く担持される電解研磨条件を求めるため、電圧と研磨時間（処理時間）を変化させ、その条件に対応する表面粗さと封着剤の担持量との関係を調べた。封着剤担持量の測定は $10 \mu\text{g}$ の精度をもつ分析用天秤によった。

なお、ここでいう表面粗さとは、レーザー顕微鏡の表面形状測定機能の利用により測定したものであり、図 5 に示すように、外部リードの任意の範囲 L において、任意の基準面に対して高さ方向（Z 方向）に測定した外部リードの表面の高低差（図中、距離 a_1 、 a_2 、 \dots μm ）の平均距離（単位： μm ）を、表面粗さと定義するものである。

【0060】

表 1 に、電解研磨による表面粗さと担持量を示す測定値を示す。

外部リードの表面粗さは、外部リードにかかる電圧と処理時間との関係によって変化するものである。

表 1 に示すように、表面粗さは電圧を一定にして処理時間を長くすると大きくなる。しかし、処理時間を一定にして電圧を増すと、処理時間が短いサンプル No. 1, 2, 3 の外部リードでは表面粗さは大きくなる傾向となるが、処理時間が 60 秒および 120 秒と時間が長くなると、電圧が 1 V、2 V、3 V と変化した場合、中間の 2 V の時の表面粗さが最も大きくなり、電圧を 3 V に上げると逆に表面粗さが小さくなる。この理由は処理時間（研磨時間）が長くなると、電圧とともに表面粗さが増加する傾向と輪郭の角が取れて滑らかになる傾向が拮抗する結果、電圧 3 V では逆に電圧 2 V の時より表面粗さが小さくなったと考えられる。

つまり、ある処理時間と電圧の特定範囲の間では外部リードの表面は粗くなるが、それを超えると今度は逆に、外部リードの表面が滑らかになり鏡面研磨となってしまう。

【 0 0 6 1 】

つまり、処理時間と電圧を変化させれば、外部リードの表面粗さが制御でき、表 1 から理解できるように、表面粗さが $0.16\ \mu\text{m}$ 、 $0.15\ \mu\text{m}$ では封着剤の担持量が $15\ \mu\text{g}/\text{mm}^2$ 以下となり、外部リードに保持される封着剤の量が少なくなる結果、出来上がった結晶性モリブデン酸塩の保護膜が薄く、耐熱性、耐酸化性が劣るものとなる。一方、表面粗さが $0.51\ \mu\text{m}$ では封着剤の担持量が $32\ \mu\text{g}/\text{mm}^2$ となり、耐熱性、耐酸化性に優れたものとなる。

この結果、外部リードの表面粗さは、 $0.20\ \mu\text{m} \sim 0.51\ \mu\text{m}$ の範囲であれば外部リードに保持される封着剤の量が最適となり、出来上がった結晶性モリブデン酸塩の保護膜によって耐熱性がある、しかも、表面が酸化しない外部リードとなる。

【 0 0 6 2 】

なお、処理時間と電圧を変えて、外部リードの表面粗さを $0.51\ \mu\text{m}$ 以上とすることも可能であると考えられるが、本願発明のように箔シールランプに用いられる外部リードの形状はある特定範囲の条件に入るものであり、外部リードの表面粗さを $0.51\ \mu\text{m}$ となるように処理時間と電圧を制御することは、電解研磨技術において相当に困難なものであり、本願発明では、外部リードの表面粗さを $0.20\ \mu\text{m} \sim 0.51\ \mu\text{m}$ の範囲が最適であると規定した。

【 0 0 6 3 】

【表 1】

サンプル番号	研磨条件		表面粗さ μm	担持量 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$
	V	秒		
1	1	6	0.15	10
2	2	6	0.16	13
3	3	6	0.20	15
4	1	60	0.20	15
5	2	60	0.44	29
6	3	60	0.28	20
7	1	120	0.22	16
8	2	120	0.51	32
9	3	120	0.31	22
10	未処理		0.057	5

【0064】

また、外部リードには高濃度の封着剤の付加が効果がある。溶解度まで溶解した水溶液である封着剤を適用すれば最大膜厚のコーティングが可能である。

【0065】

表面に粗さを付与する研磨には電解研磨ばかりでなく種々の方法がある。回転ブラシなどによる機械的研磨や過酸化水素溶液中で化学研磨しても良い。

【0066】

モリブデン製の外部リードに0.20～0.51 μm の範囲の表面粗さが施される箇所は、図6に示すように、図中40で示すシール部3に埋設された部分の表面であり、或いは、図7に示すように、図中41で示すシール部3から突出した部分の表面である。さらには、外部リード全表面を0.20～0.51 μm の範囲の表面粗さにしても勿論よい。この結果、結晶性モリブデン酸塩の保護膜が厚くなり、更に効果的に高温での外部リードの衰弱を防止できる。

【0067】

さらには、図8に示すように、結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜Lの形成される領域は、外部リード4のシール部3より突出した部分L1にも形成されていてもよい。

この場合、シール部 3 より突出した外部リード 4 は酸素を含む大気中に露出しているが、その表面には結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜 L 1 が形成されているので、外部リード 4 が酸化せず、また、蒸発しないので外部リード 4 のやせ細りが起こらないので、確実にシール部の破損を防止できる。

【 0 0 6 8 】

【実施例】

本発明の実施例を図面を用いて説明する。

本発明の箔シールランプの外観形状は、従来技術で説明した図 1 に示す白熱ランプと同様であり、発明の特徴を図 9 を用いて説明する。

【 0 0 6 9 】

図 9 に示すように、モリブデン製の外部リード 4 の周囲には、シール部 3 の外端面 3 A からモリブデン製の金属箔 2 に至る微小な空隙 G が存在し、外部リード 4 はシール部 3 から外部に突出した構造になっている。

【 0 0 7 0 】

マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マンガン、コバルト、ニッケル、チタン、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ディスプロジウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムの内のひとつまたは複数の元素を構成元素とする硝酸塩の水溶液からなる封着剤 L（保護膜構成用封着剤 L と呼ぶ）を適宜の注入器により、シール部 3 の外端面 3 A における外部リード 4 の外周に適量滴下すると、保護膜構成用封着剤 L は開口から空隙 G 内に進入する。

【 0 0 7 1 】

外部リード 4 には予め表面粗さが $0.20 \sim 0.51 \mu\text{m}$ の範囲になるように電解研磨されている部材を用いているので、空隙 G の中の注入器を用いて封着剤 L を滴下するが、シール部の外に露出している外部リードの表面に注入器での封着剤 L を滴下しても良いし、封着剤 L の液の中に直接シール部を浸漬してから引き上げてても良い。

【 0 0 7 2 】

シール部を浸漬する場合、シール部の外に露出している外部リードに担持する封着剤Lの濃度は、空隙の中に滴下する濃度よりも出来るだけ濃い濃度、最大溶解度まで溶解した濃度を担持させた方が高温・耐酸化の成績がよい。即ち、空隙Gに滴下する濃度はランプの空隙Gの大きさによって、耐酸化性に適切な濃度が存在するが、外部に露出している部分にはコーティング膜厚の制限が無いからである。

【 0 0 7 3 】

この保護膜構成用封着剤Lは粘度の低い高流動性のものであるため、極めて円滑に空隙G内に流入し、かつモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードとガラスともよくぬれる性質のため、特別な手段を用いる必要なしに空隙G内を満たすことができる。

【 0 0 7 4 】

上記を構成元素とする硝酸塩は、全て、水に対する溶解度が比較的高く、 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3/6\text{H}_2\text{O}$ が10.0と低いほかは総じて40から60の範囲にあり、これを使用すると結晶性モリブデン酸塩の保護膜は耐酸化性を維持するに十分に厚いものにできる利点がある。

このようにしてシール部3の空隙G内に注入された保護膜構成用封着剤Lを乾燥させ、その後、シール部を空气中例えば500℃に加熱することによって、保護膜構成用封着剤Lを熱分解させ、同時にモリブデン製の金属箔と外部リードと反応させ、その表面に結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜を形成する。

【 0 0 7 5 】

さらに、上記構成元素とする塩は硝酸塩に限られるものではない。塩化物や臭化物、沃化物、炭酸塩、硫酸塩、りん酸塩などであっても水に溶解できればよいことは当然である。また、溶剤も水に限定されるものではない。例えばアルコールと混合することも可能であり、これにより、保護膜構成用封着剤Lの流動性を高い状態にしたり、ガラス及びモリブデンとのぬれ性が改善されることにより、より円滑に空隙G内に流動させることが可能となる場合もある。

【 0 0 7 6 】

このような保護膜構成用封着剤Lとしては、その濃度は0.4 mol/L以上

から飽和水溶液までの溶液を使用するのが好ましい。0.4 mol/L 以下では保護膜の厚みが薄くなり目的を果たせないことが多い。

また、 MgMoO_4 の生成率が X 線強度において 50% より小さい条件で作成したランプでは寿命延長が期待できない恐れがあることがわかっている。

【0077】

以上、両端にシール部を有する白熱ランプを例として本発明を説明したが、本発明はシール部にモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードがシールされた箔シールランプであれば、いずれの箔シールランプにも適用できる。例えば図 10 に示すように、2 枚のモリブデン製の金属箔 2 にモリブデン製の外部リードが溶接され、それらがシール部 3 に埋設されたバルブ 1 を備えたシングルエンドランプ 20 でも、また図 11 に示すように、モリブデン製の金属箔 2 に放電電極 25、26 が接続されて球状のバルブ 1 が配置されてなり、金属箔 2 にはモリブデン製の外部リード 4 が接続された放電灯 30 においても、全く同様に本発明をシール部に適用し、ランプの寿命を延ばすことができる。

【0078】

<実験例 1>

本発明の実施例を説明する。

図 1 に示すような封体が石英ガラス製であって両側にシール部を有するダブルエンド型タングステンハロゲンランプを作成した。

請求項 1 に対応する図 9 に示すような例において、シール部の外端面に開口している空隙に、保護膜構成用封着剤である $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を滴下し、保護膜構成用封着剤は石英ガラスとモリブデン製の外部リードの間の空隙内に浸透し、そしてモリブデン製の金属箔の外端部にまで達した。

【0079】

かかる保護膜構成用封着剤は空隙を満たして金属箔と外部リードが、濡れるように見えた。このようなランプを、乾燥炉の中に入れ乾燥させた。乾燥後のランプは電気炉内で、モリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードの表面に結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜を形成するため熱処理した。同様に、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ および $(\text{NiMn})(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を作り保護膜構

成用封着剤として、ランプのシール部にできる空隙に充填したあと乾燥させた。そして、ランプは電気炉中で適宜の熱処理条件で熱処理を行い、モリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードの表面に結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜を形成した。

これらのランプの寿命試験はランプを点灯させて行う方法は採用せず、ランプを電気炉中に置いて、シール部にクラックが入るまでの経過時間を観測した。

【 0 0 8 0 】

このようなランプを点灯させない寿命試験は、保護膜の条件をいろいろに変えて行う時、どの条件において寿命が長いかを判定するには簡便で確実な判定となり、実際に点灯させる寿命試験とも、どの条件が寿命が長いのか短いのかの判定とよく対応している。

【 0 0 8 1 】

実験として2種類の実験Aと実験Bを行った。

実験Aは、ランプのシール部温度が500℃になるような設定の電気炉内にランプを6時間連続的に配置し、その後、30分間電気炉内からランプを取り出し観察を行い、その後、再びランプを電気炉内に戻し6時間連続的に加熱することを繰り返す実験である。

実験Bは、ランプのシール部温度が500℃になるような設定の電気炉内にランプを24時間連続的に配置し、その後、30分間電気炉内からランプを取り出し観察を行い、その後、再びランプを電気炉内に戻し24時間連続的に加熱することを繰り返す実験である。

ランプを炉に出し入れする度にシール部には応力がかかるので、その頻度は酸化を進行させる律速条件のひとつとなる。

【 0 0 8 2 】

なお、実験に用いたランプは、図1に示すような両端にシール部を有する箔シールランプであって、定格電力が650Wのものである。

結果を表2に示す。

表2に示すとおり、結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜がない比較用ランプでは実験Aでは30時間経過するとシール部にクラックが入り、実験Bでは11

0 時間経過するとシール部にクラックが入った。

一方、結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜を有する本発明のランプでは、実験 A、実験 B とともに明らかに比較用ランプと比べてクラックが発生するまでの時間が長く長寿命化を達成していることがわかる。

【 0 0 8 3 】

特に、保護膜が $MgMoO_4$ よりなる結晶性モリブデン酸塩のランプではクラックが発生するまでの時間が 1 1 0 0 時間以上と極めて長寿命となっており、シール部に埋設されているモリブデン製の金属箔と外部リードの酸化が極めて良好に防止できているものである。

【 0 0 8 4 】

【表 2】

		実験 A	実験 B
ランプの種別	保護膜の種類	クラック発生までの時間 (時間)	クラック発生までの時間 (時間)
本発明ランプ	$MnMoO_4$	1 2 0	3 3 0
	$(Ni-Mn)MoO_4$	サンプルなし	1 8 0
	$SrMoO_4$	4 6 0	サンプルなし
	$MgMoO_4$	1 1 0 0 以上	1 1 0 0 以上
比較用ランプ	保護膜なし	3 0	1 1 0

【 0 0 8 5 】

< 実験例 2 >

次に、ランプを加熱する電気炉の温度を上げ、ランプのシール部の温度が 6 0 0 °C となりそれ以外の条件は実験 A と同じ実験 A A を行った。

なお、実験 A A で用いた結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜は $MgMoO_4$ のみで行った。

表 3 に示すとおり、結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜がない比較用ランプでは 2 0 時間経過するとシール部にクラックが入った。

一方、結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜を有する本発明のランプでは、クラックが発生する時間は 6 0 0 時間以上であり、保護膜がない比較用ランプと比べてクラックが発生するまでの時間が長く、シール部が高温となる条件化におい

ても長寿命化を達成していることがわかる。

つまり、シール部に埋設されているモリブデン製の金属箔と外部リードの酸化が極めて良好に防止できているものであり、ランプ設計上いろいろな応用が考えられる。

【 0 0 8 6 】

【表 3】

		実験 A A
ランプの種別	保護膜の種類	クラック発生までの時間 (時間)
本発明ランプ	$MgMoO_4$	600 以上
比較用ランプ	保護膜なし	20

【 0 0 8 7 】

< 実験例 3 >

次に、図 10 に示す一端側のみにシール部を有するシングルエンド型のハロゲンランプで、定格 100V-650W の箔シールランプを灯具内において垂直点灯の条件で、シール部の温度が 511℃ となる状態で連続点灯させて、シール部にクラックが発生するまでの時間を調べる実験 C を行った。

結果を、表 4 に示す。

この実験 C では、結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜がない比較用ランプでは 80 時間が経過するとシール部にクラックが入った。

一方、結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜を有する本発明のランプでは、保護膜が $MnMoO_4$ の場合、280 時間でクラックが発生し、保護膜が $MgMoO_4$ の場合、600 時間以上たってもクラックが発生しなかった。なお、保護膜が $MgMoO_4$ のランプはクラックによってランプが破損するのではなく、コイルが垂れ下がる（サグする）ことにより別要因からランプが破損した。

つまり、比較用ランプと比べてクラックが発生するまでの時間が長く長寿命化を達成していることがわかる。

【 0 0 8 8 】

【表 4】

		実験 C
ランプの種別	保護膜の種類	クラック発生までの時間 (時間)
本発明ランプ	MnMoO ₄	280
	MgMoO ₄	600以上
比較用ランプ	保護膜なし	80

【0089】

＜実験例 4＞

次の実験例は外部リードの表面全体に表面粗さ約 0.5 μ m の電解研磨を施し外部リードを用いたランプと、外部リードの表面を粗面加工していない外部リードを用いたランプを用いて、外部リード全体に結晶性モリブデン酸塩の保護膜を形成したランプのシール部にクラックが入るまでの経過時間を観測した。それぞれのランプは共に本願発明のランプである。

寿命テストに使用したランプは、図 10 に示すような一端部のみにシール部を有するシングルエンド型タングステンハロゲンランプで、定格が 115V-60W のものである。

このランプの最短箔間距離は 2 mm と比較的短距離に属する種類のランプであり、早期に石英ガラスにクラックの入りやすいランプを選んだ。

シール部の外端面に開口している空隙に、保護膜構成用封着剤である Mg(N₂O₃)₂ 水溶液を滴下すると、保護膜構成用封着剤は石英ガラスとモリブデン製の外部リードの間の空隙内に浸透し、そしてモリブデン製の金属箔の外端部にまで達した。

【0090】

かかる保護膜構成用封着剤は空隙を満たし、更にシール部から突出する外部リードにも保護膜構成用封着剤を塗布した。このようなランプを、乾燥炉の中に入れ乾燥させ、乾燥後のランプは電気炉内で、モリブデン製の金属箔とシール部内外のモリブデン製の外部リードの表面に結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜を形成するため熱処理した。

これらのランプの寿命試験はランプを電気炉中に置いて行なう方法でシール部にクラックが入るまでの経過時間を観測した。

【 0 0 9 1 】

実験Dと実験DDは、ランプのシール部温度がそれぞれ500℃と550℃になるような設定の電気炉内にランプを24時間連続的に設置し、その後、30分間電気炉内からランプを取り出し観察を行い、その後、再びランプを電気炉内に戻し24時間連続的に加熱することを繰り返す実験である。

【 0 0 9 2 】

結果を表5に示す。

表5に示すとおり、実験Dの炉内温度500℃では、予め外部リードに電解研磨のないランプは400時間経過するとシール部にクラックが入るが、予め外部リードに電解研磨を施したランプでは930時間と2倍以上の時間経過までシール部にクラックが入らなかった。

【 0 0 9 3 】

実験DDの炉内温度550℃では、予め外部リードに電解研磨のないランプは48時間経過するとシール部にクラックが入るが、予め外部リードに電解研磨を施したランプでは200時間と4倍以上の時間経過までシール部にクラックが入らなかった。つまり、外部リードに予め電解研磨を施しておくと、結晶性モリブデン酸塩の保護膜の厚みが厚くなり、外部リードの酸化が良好に防止できる。

また、表5中には記載していないが、どちらのランプにおいても、外部リードのやせ細りは発生しなかった。

【 0 0 9 4 】

【表 5】

外部リードへの電解研磨 の有無	保護膜の種類	実験 D	実験 DD
		クラック発生まで の時間 (時間)	クラック発生まで の時間 (時間)
なし	MgMoO ₄	400	48
あり (表面粗さ 0.50 μm)	MgMoO ₄	930	200

【0095】

＜実験例 5＞

次に、実験 E では一端部のみにシール部を有する、シングルエンド型定格 110V-600W の箔シールランプを垂直点灯させ、予め電解研磨しない外部リードを使用したランプと、予め外部リード表面全体に表面粗さ 0.50 μm の電解研磨を施したランプを用いて、それぞれのランプに上記実験 4 と同じ方法で同じ部分に結晶性モリブデン酸塩の保護膜を形成し、シール部の温度が 500℃ となるように周囲にヒーターを巻き加熱した状態で連続点灯させて、シール部にクラックが発生するまでの時間を調べる実験を行った。なお、両方のランプは本願発明のランプである。

【0096】

結果を、表 6 に示す。

この実験では、予め外部リードに電解研磨しない外部リードを使用したランプでは 64.5 時間が経過するとシール部にクラックが入った。一方、予め外部リードに電解研磨したランプでは 400 時間以上経ってもクラックが発生しなかった。

つまり、外部リードに電解研磨を施さないランプに比べて外部リードに電解研磨を施したランプの方がクラックが発生するまでの時間が長く長寿命化を達成していることがわかる。

【0097】

【表 6】

		実験 E
外部リードへの電解研磨 の有無	保護膜の種類	クラック発生までの 時間 (時間)
なし	$MgMoO_4$	64.5
あり (表面粗さ 0.50 μm)	$MgMoO_4$	550以上

【0098】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の箔シールランプでは、シール部のモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードの表面に結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜が形成されているので、シール部の温度が高くなっても金属箔及び外部リードが酸化することを確実に防止でき、シール部にクラックが発生せず、長寿命の箔シールランプとなる。

【0099】

さらに、外部リード表面が粗面となるように研磨を施しているので、保護膜構成用封着剤が多量に担持され、結晶性モリブデン酸塩が外部リードの表面に厚く形成される結果、外部リードの耐熱、耐酸化性が向上し、確実にシール部の破壊寿命を延長できる。

【0100】

さらに、結晶性モリブデン酸塩の保護膜は、外部リードのシール部より突出した部分にも形成されているので、点灯時、外部リードは、500℃以上と高温となり外気に曝されている状態であっても、シール部より突出した外部リードはシール部より突出した部分が酸化されず、ましてや、やせ細りが起こらないので、シール部より突出した部分の外部リードの温度が上がらず、シール部内に埋設されている外部リードや金属箔の温度が上がらず、酸化することが防止され、確実にシール部の破損を防止でき、寿命の長い箔シールランプとなる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

両端封止白熱ランプ型の箔シールランプの説明図である。

【図 2】

図 1 の箔シールランプのシール部の空隙を示す拡大図である。

【図 3】

モリブデン箔表面に形成された結晶性モリブデン酸塩 (MnMoO_4) の構造を示す説明用 X 線回折パターン図である。

【図 4】

モリブデン箔表面に形成された結晶性モリブデン酸塩 (MgMoO_4) の構造を示す説明用 X 線回折パターン図である。

【図 5】

外部リードの表面の粗さを測定する定義を示す説明図である。

【図 6】

本発明のシール部に埋設された外部リードの表面が粗面になっている状態を示す説明図である。

【図 7】

本発明のシール部から突出する外部リードの表面が粗面になっている状態を示す説明図である。

【図 8】

本発明のシール部から突出する外部リードの表面に結晶性モリブデン酸塩の保護膜が形成された状態を示す説明図である。

【図 9】

本発明の箔シールランプであって、シール部の空隙に結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜を構成するための保護膜構成用封着剤が充填された説明図である。

【図 10】

本発明が適用される一端封止白熱ランプ型の箔シールランプの説明図である。

【図 11】

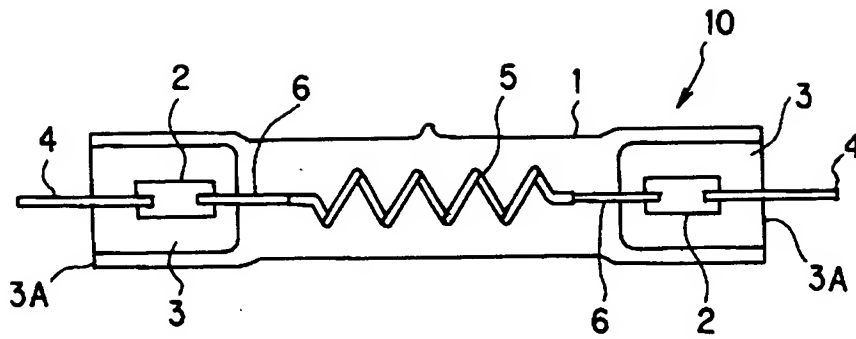
本発明が適用される両端封止放電ランプ型の箔シールランプの説明図である。

【符号の説明】

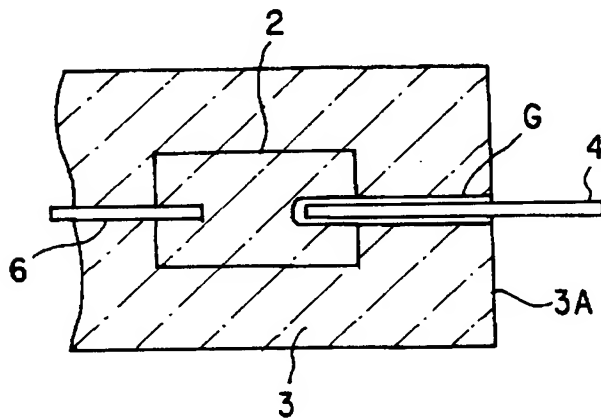
- 1 バルブ
- 2 金属箔
- 3 シール部
- 4 外部リード
- L 保護膜構成用封着剤

【書類名】 図面

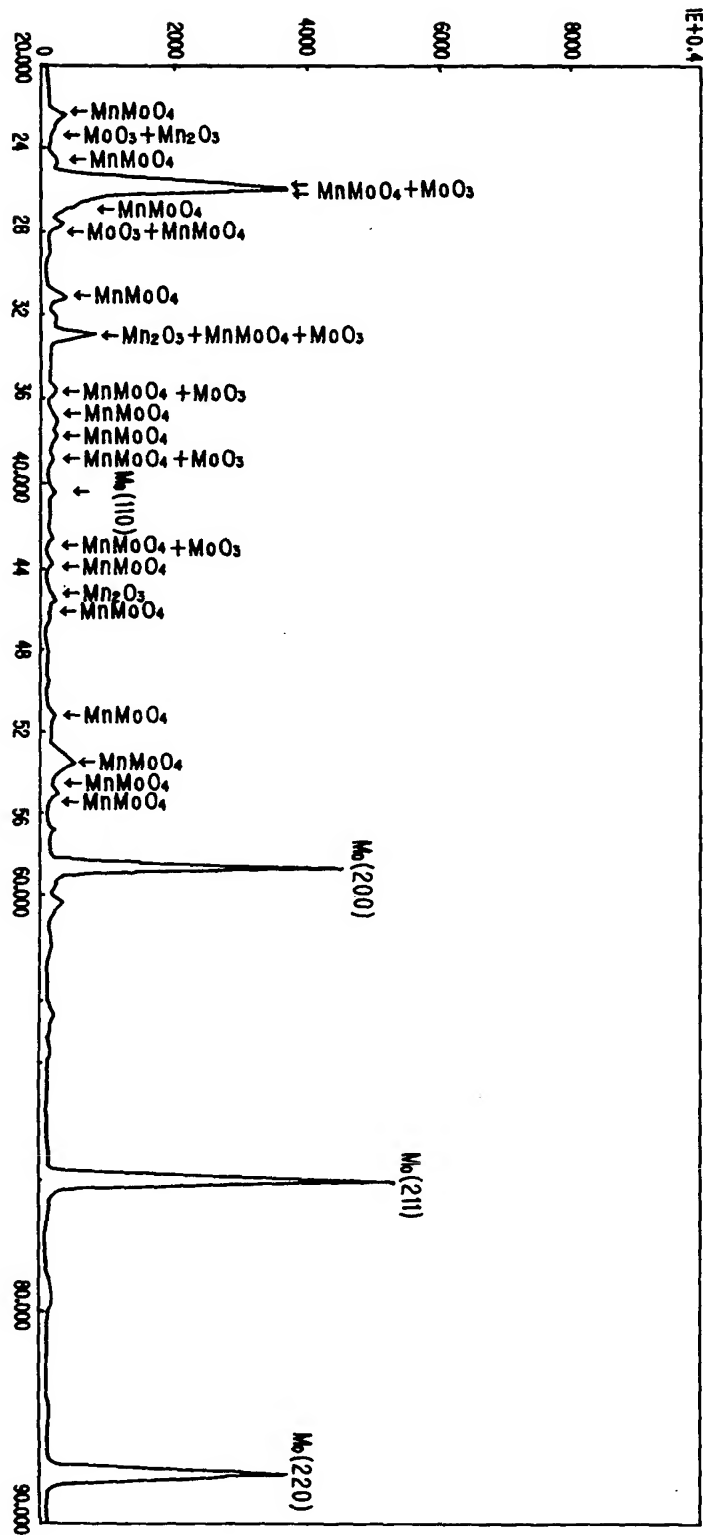
【図 1】



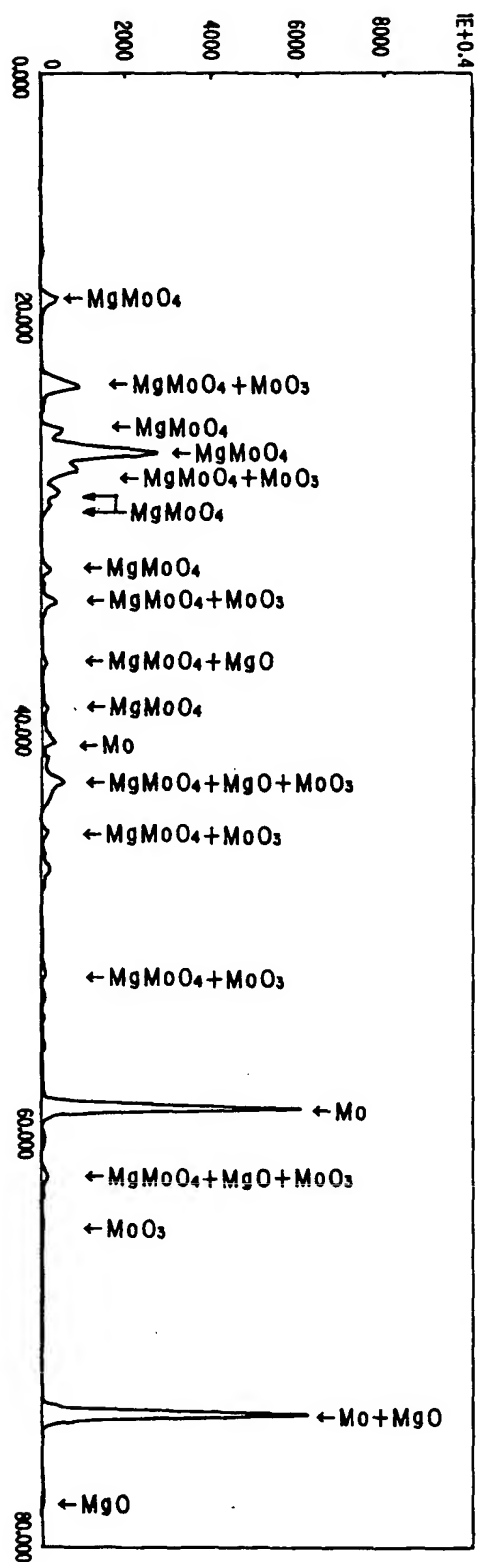
【図 2】



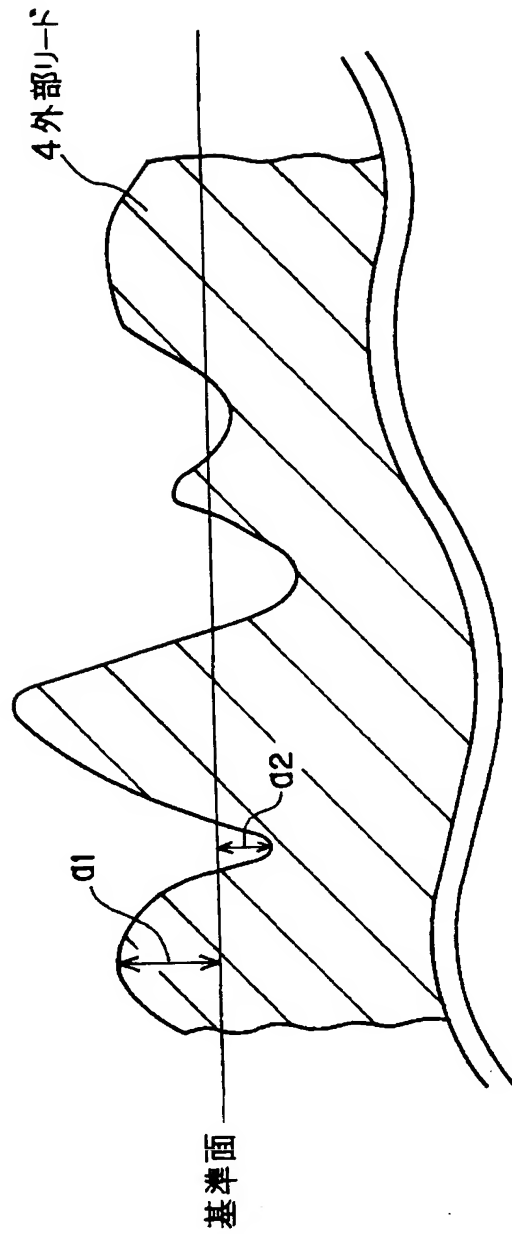
【図 3】



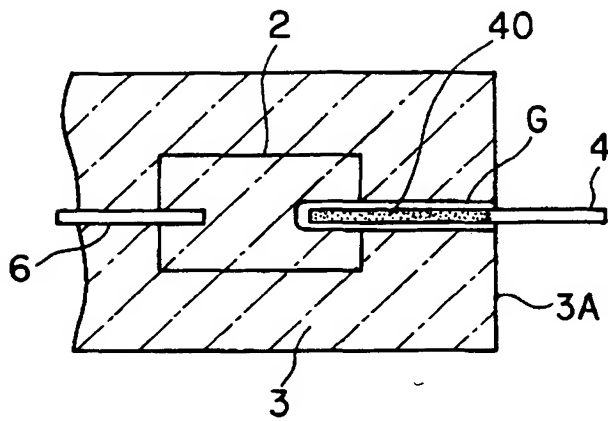
【図 4】



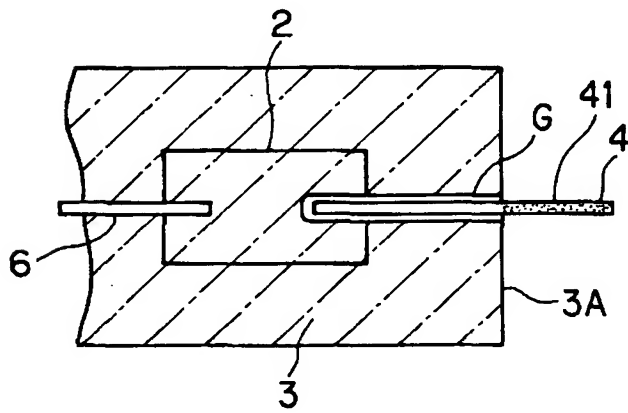
【図5】



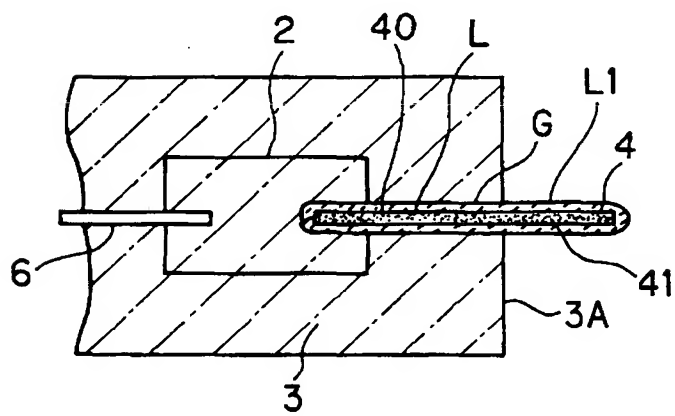
【図 6】



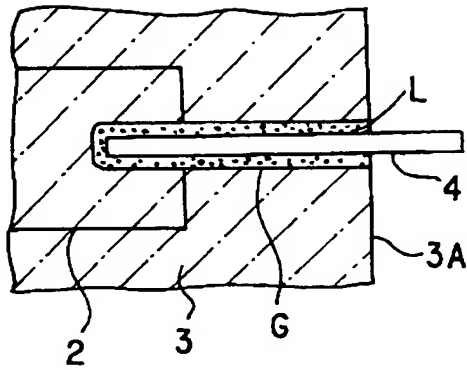
【図 7】



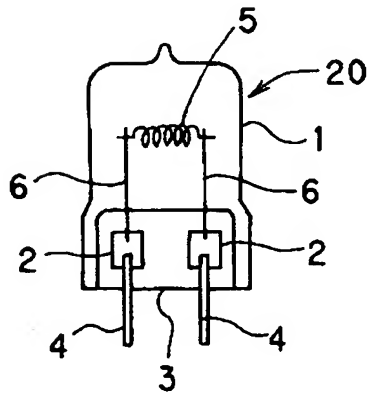
【図 8】



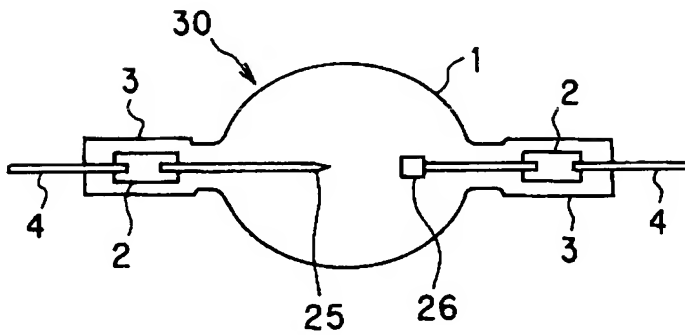
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シール部の温度が高温になっても、シール部に埋設されるモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードの酸化を確実に防止でき、長い使用寿命が得られる箔シールランプを提供することにある。

【解決手段】 本発明の箔シールランプは、ガラス製の封体 1 の端部にシール部 3 を有し、このシール部 3 に埋設されたモリブデン製の金属箔 2 とモリブデン製の外部リード 4 とを備えてなり、シール部 3 に埋設される金属箔 2 と外部リード 4 の表面に保護膜構成用封着剤 L からなる結晶性モリブデン酸塩の保護膜が形成されていることを特徴とする。

【選択図】 図 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000102212]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町2丁目6番1号 朝日東海ビル19階
氏 名 ウシオ電機株式会社